

03. 11. 2003



Europäisches
Patentamt

European
Patent Office

Office européen
des brevets

REC'D 23 DEC 2003

WIPO

PCT

Bescheinigung

Certificate

Attestation

Die angehefteten Unterla-
gen stimmen mit der
ursprünglich eingereichten
Fassung der auf dem näch-
sten Blatt bezeichneten
europäischen Patentanmel-
dung überein.

The attached documents
are exact copies of the
European patent application
described on the following
page, as originally filed.

Les documents fixés à
cette attestation sont
conformes à la version
initialement déposée de
la demande de brevet
européen spécifiée à la
page suivante.

Patentanmeldung Nr. Patent application No. Demande de brevet n°

02405978.4

**PRIORITY
DOCUMENT**
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

Der Präsident des Europäischen Patentamts;
Im Auftrag

For the President of the European Patent Office

Le Président de l'Office européen des brevets
p.o.

R C van Dijk

BEST AVAILABLE COPY



Anmeldung Nr:
Application no.: 02405978.4
Demande no:

Anmeldetag:
Date of filing: 13.11.02
Date de dépôt:

Anmelder/Applicant(s)/Demandeur(s):

Ciba Specialty Chemicals Holding Inc.
Klybeckstrasse 141
4057 Basel
SUISSE

Bezeichnung der Erfindung/Title of the invention/Titre de l'invention:
(Falls die Bezeichnung der Erfindung nicht angegeben ist, siehe Beschreibung.
If no title is shown please refer to the description.
Si aucun titre n'est indiqué se referer à la description.)

Neue Pigmente

In Anspruch genommene Priorität(en) / Priority(ies) claimed / Priorité(s)
revendiquée(s)
Staat/Tag/Aktenzeichen/State/Date/File no./Pays/Date/Numéro de dépôt:

Internationale Patentklassifikation/International Patent Classification/
Classification internationale des brevets:

G09C/

Am Anmeldetag benannte Vertragsstaaten/Contracting states designated at date of
filing/Etats contractants désignées lors du dépôt:

AT BE BG CH CY CZ DE DK EE ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE SK TR

Neue Pigmente

Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmente, umfassend mindestens eine Schicht, die durch Kalzinieren eines Metalls und SiO_y erhalten wird, ein Verfahren zu deren Herstellung, sowie deren Verwendung in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck.

In der europäischen Anmeldung Nr. 02405649.1 wird die Herstellung von SiO_y -Flakes sowie deren Weiterverarbeitung zu Pigmenten auf der Basis von plättchenförmigen SiO_2 -Substraten beschrieben, die auf der Oberfläche der SiO_2 -Substrate eine Schicht aufweisen, die Siliciumcarbid (SiC) umfasst. Die Pigmente werden erhalten, indem man die SiO_y -Flakes in einem Reaktor mit einem kohlenstoffhaltigen Gas, ausgewählt aus Alkinen wie z.B. Acetylen, Alkanen wie z.B. Methan, Alkenen, Aromaten, Ketonen oder dergleichen sowie Gemischen davon, bei 500 bis 1500°C, vorzugsweise 500 bis 1000°C und zweckmäßig unter Sauerstoffausschluss, zur Reaktion bringt.

Die europäische Anmeldung Nr. 02405887.7 beschreibt Pigmente auf der Basis von SiO_y - bzw. SiO_2 -Plättchen, die eine Schicht enthalten, die durch Kalzinieren von $\text{TiO}_2/\text{SiO}_y$ ($0,95 \leq y < 1,8$) erhalten wird, sowie deren Verwendung in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Kunststoffen, Druckfarben, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck.

Überraschenderweise wurde nun gefunden, dass man auch zu (farbigen) Pigmenten kommen kann, wenn man planparallele Plättchen, umfassend (A) mindestens eine aus einem Metall bestehende Schicht und (C) mindestens eine aus SiO_y bestehende Schicht, in einer nichtoxidierenden Atmosphäre kalzinert.

Es wird angenommen, dass durch Kalzinieren von Metall/ SiO_y in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre eine Schicht, nämlich Schicht (B) oder ein Schichtverbund, Schicht (B)/Schicht (A)/Schicht(B), entsteht, wodurch eine Änderung des Brechungsindex bewirkt wird. Des weiteren wird angenommen, dass die Änderung des Brechungsindex auf der Oxidation des Metalls mit SiO_y beruht. Es ist beispielsweise bekannt, dass beim Erhitzen von SiO und Aluminium auf 650°C Si und Al_2O_3 entstehen und beim Erhitzen von SiO und Titan auf 900°C Titansilicide entstehen (New J. Chem., 2001, 25, 994-998).

Die Erfindung betrifft folglich ein Pigment, umfassend

(A) gegebenenfalls eine aus einem Metall bestehende Schicht,

(B) mindestens eine Schicht, die zwischen den Schichten (A) und (C) liegt, sofern eine Schicht A) vorhanden ist, und aus dem Metall, Silicium (Si) und Sauerstoff (O) besteht, und

5 (C) mindestens eine aus SiO_y bestehende Schicht auf Schicht (B).

Die Schicht (B) wird erhalten, indem man Pigmente, umfassend

(A) eine aus einem Metall bestehende Schicht, und

10 (C) eine aus SiO_y bestehende Schicht auf der Metallschicht, wobei $0,95 \leq y \leq 1,80$, in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als 600°C kalzinert.

Bevorzugt sind Pigmente, die keine Schicht (A) enthalten. Dies bedeutet, dass vorzugsweise die gesamte Schicht (A) beim Kalzinieren in der nicht-oxidierenden Atmosphäre in die Schicht (B) umgewandelt wird.

15

„ SiO_y mit $0,95 \leq y \leq 1,80$ “ bedeutet, dass das molare Verhältnis von Sauerstoff zu Silicium im Mittelwert von 0,95 bis 1,80 beträgt.

20

Die SiO_y -Schicht kann zur Erhöhung der Wetterstabilität und Lichtechtheit bei einer Temperatur von mehr als 200°C , vorzugsweise von mehr als 400°C und insbesondere 500 - 1000°C , mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas in eine SiO_2 -Schicht umgewandelt werden.

25

Gegenstand der Erfindung ist ebenfalls die Verwendung der erfindungsgemässen Pigmente in Farben, Textilien (siehe beispielsweise EP 02405889), Tintenstrahldruck (siehe beispielsweise EP 02405888), Kosmetika (siehe beispielsweise EP 02405749), Druckfarben, Kunststoffen, Lacken, insbesondere im Autolack, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck.

30

Bei den erfindungsgemässen Pigmenten handelt es sich um Teilchen, die im allgemeinen eine Länge von $2\text{ }\mu\text{m}$ bis 5 mm , Breite von $2\text{ }\mu\text{m}$ bis 2 mm und Dicke von 20 nm bis $1,5\text{ }\mu\text{m}$ sowie ein Verhältnis Länge zu Dicke von mindestens 2 : 1 aufweisen, wobei die Teilchen einen Kern mit zwei im wesentlichen parallelen Flächen, deren Abstand die kürzeste Achse des Kernes ist, und weitere auf die parallelen Flächen oder die ganze Oberfläche

35

aufgebrachte Schichten aufweisen.

Bei dem Metall der Schicht (A) kann es sich grundsätzlich um jedes Metall handeln, das beim Glühen mit SiO_y unter Bildung der Schicht (B) reagiert. Es handelt sich hierbei bevorzugt um Ag, Al, Cu, Cr, Mo, Ni, Ti oder deren Legierungen. Besonders bevorzugt ist Al.

5

Vorzugsweise bildet die Schicht (A) und, sofern keine Schicht (A) vorhanden ist, die Schicht (B) den Kern des Pigments. Sofern die Schicht (A) den Kern bildet, können sich nur auf einer oder auf beiden parallelen Flächen des Kerns eine Schicht (B) bzw. (C) befinden (A/B/C oder C/B/A/B/C). Sofern keine Schicht (A) vorhanden ist und die Schicht (B) den Kern bildet, kann sich nur auf einer oder auf beiden parallelen Flächen des Kerns eine Schicht (C) befinden (B/C oder C/B/C). Die Schichten (B), sofern eine Schicht (A) vorhanden ist, und (C) sind vorzugsweise symmetrisch um den Kern angeordnet. Die symmetrisch um den Kern angeordneten Schichten können unterschiedliche Dicken aufweisen, haben jedoch vorzugsweise die gleiche Dicke.

15

Ein bevorzugte Ausführungsform der vorliegenden Erfindung bildet ein Pigment, umfassend (C1) eine aus SiO_y bestehende Schicht, (B) eine Schicht, die zwischen den Schichten (C1) und (C2) liegt und aus Metall, Si und O besteht, und

20

(C2) eine aus SiO_y bestehende Schicht.

Die Schicht (B) bildet in dieser Ausführungsform vorzugsweise den Kern des Pigments, wobei die Schichten (C1) und (C2) nur auf die parallelen Flächen des Kerns aufgebracht sind.

25

Farbige Pigmente mit hoher Farbstärke und Farbflop können erhalten werden, wenn man diese Pigmente nach üblichen Verfahren zusätzlich mit einem Material mit hoher Brechzahl, bevorzugt ZrO_2 , Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Cr_2O_3 oder ZnO , Eisentitanaten, Eisenoxidhydraten oder Titansuboxiden, besonders bevorzugt mit TiO_2 beschichtet.

30

Einen weiteren bevorzugten Gegenstand der vorliegenden Erfindung bilden daher farbige Pigmente, umfassend

(D1) eine Schicht aus einem Material mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO_2 ,

(C1) eine aus SiO_y bestehende Schicht,

35

(B) eine Schicht, die aus Metall, Si und O besteht, und

(C2) eine aus SiO_y bestehende Schicht, und

(D2) eine Schicht aus einem Material mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO_2 .

5 Unter einem Material mit hoher Brechzahl wird ein Material mit einem Brechungsindex von grösser als etwa 1.65 verstanden.

Auch in dieser Ausführungsform bildet die Schicht (B) vorzugsweise den Kern des Pigments, wobei auf die parallelen Flächen des Kerns die Schichten (C1) und (C2) aufgebracht sind und vorzugsweise auf die gesamte Oberfläche des mit den Schichten (C1) und (C2) belegten
10 Kerns eine Schicht aus einem Material mit hoher Brechzahl, insbesondere eine TiO_2 -Schicht aufgebracht ist.

In weiterer Ausgestaltung der vorliegenden Erfindung kann in den beiden vorstehend beschriebenen bevorzugten Ausführungsformen die Schicht (B) durch eine Schicht
15 (B)/Schicht (A)/Schicht (B) ersetzt sein, wobei statt Schicht (B) Schicht (B)/Schicht (A)/Schicht (B) den Kern des Pigments bilden.

Wenn in den vorstehend beschriebenen Ausführungsformen Aluminium als Metall verwendet wird, beträgt die Dicke der Schicht (B) bzw. die Dicke der Schicht (A) und Schicht (B), sofern
20 eine Schicht (A) vorhanden ist, im allgemeinen 5 bis 100 nm, vorzugsweise 30 bis 60 nm.

Die Dicke der SiO_2 -Schicht beträgt im allgemeinen 10 bis 1000 nm. Die bevorzugte Dicke der SiO_2 -Schicht hängt von der gewünschten Farbe ab. Dicken der SiO_2 -Schicht über 500 nm führen zu matten Farben.
25

Die vorzugsweise verwendete TiO_2 -Schicht wird bevorzugt nasschemisch aufgebracht. Die Dicke der TiO_2 -Schicht beträgt im allgemeinen 5 bis 100 nm, vorzugsweise 10 bis 25 nm.

Die vorliegende Erfindung wird nachfolgend anhand von Aluminium als Metall und TiO_2 als
30 Material mit hohem Brechungsindex näher erläutert:

Die mit SiO_y beschichteten Aluminium-Flakes können grundsätzlich mittels einem Verfahren erhalten werden, das die folgenden Schritte umfasst (EP-B-990715):

- a) Aufdampfen eines Trennmittels auf einen Träger zur Erzeugung einer Trennmittelschicht,
- b) Aufdampfen einer SiO_y -Schicht auf die Trennmittelschicht,
- c) Aufdampfen einer Al-Schicht auf die SiO_y -Schicht,
- 5 d) Aufdampfen einer SiO_y -Schicht auf die Al-Schicht,
- e) Lösen der Trennmittelschicht in einem Lösungsmittel,
- f) Abtrennen der mit SiO_y beschichteten Aluminium-Flakes vom Lösungsmittel.

10 Die SiO_y -Schichten werden vorzugsweise aus einem Verdampfer aufgedampft, in welchem eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und SiO_2 , SiO_y sowie Gemischen davon, vorliegt.

15 Durch das vorstehend genannte Verfahren sind mit SiO_y (bzw. SiO_2) beschichtete Aluminium-Flakes verfügbar, die hohe Planparallelität und definierte Dicke im Bereich von ± 10 , bevorzugt $\pm 5\%$ der durchschnittlichen Dicke und niedrige Reflektion aufweisen.

20 Die SiO_y -Schichten werden erhalten, indem ein vorzugsweise stöchiometrisches Gemisch aus feinem Silizium- und Quarzpulver (SiO_2) in einem Verdampfer, der beispielsweise in DE 4342574 C1 und in US-A-6,202,591 beschrieben ist, auf mehr als 1300°C im Hochvakuum erhitzt wird. Das Reaktionsprodukt ist Siliziummonoxidgas, das unter Vakuum direkt auf den vorbeilaufenden Träger gelenkt und dort als SiO kondensiert wird. Auch nicht-

25 stöchiometrische Gemische können verwendet werden. Im Verdampfer liegt eine Beschickung, umfassend ein Gemisch aus Si und SiO_2 , SiO_y , sowie Gemischen davon, vor, wobei die Teilchengröße der miteinander reagierenden Substanzen (Si und SiO_2) zweckmäßig kleiner als 0,3 mm ist. Das Gewichtsverhältnis von Si zu SiO_2 liegt zweckmäßig im Bereich von 0,15:1 bis 0,75:1 (Gewichtsteile), vorzugsweise liegt ein stöchiometrisches Gemisch vor. Im Verdampfer vorhandenes SiO_y verdampft direkt. Si und SiO_2 reagieren bei einer Temperatur von mehr als 1300°C zu Siliziummonoxiddampf. Das auf dem Träger kondensierte Trennmittel kann ein Lack, ein in organischen Lösungsmitteln oder Wasser

30 löslicher, im Vakuum verdampfbarer, organischer Stoff, wie Anthracen, Anthrachinon, Acetamidophenol, Acetylsalicylsäure, Camphersäureanhydrid, Benzimidazol, Benzol-1,2,4-tricarbonsäure, Biphenyl-2,2-dicarbonsäure, Bis(4-hydroxyphenyl)-sulfon, Dihydroxyanthrachinon, Hydantoin, 3-Hydroxybenzoesäure, 8-Hydroxychinolin-5-sulfonsäuremonohydrat, 4-Hydroxycumarin, 7-Hydroxycumarin, 3-Hydroxynaphthalin-2-carbonsäure,

35 Isophthalsäure, 4,4-Methylen-bis-3-hydroxynaphthalin-2-carbonsäure, Naphthalin-1,8-dicarbonsäureanhydrid, Phthalimid und dessen Kaliumsalz, Phenolphthalein, Phenothiazin,

Saccharin und seine Salzen, Tetraphenylmethan, Triphenylen, Triphenylmethanol oder eine Mischung aus mindestens zwei dieser Stoffe, sein. Bevorzugt ist das Trennmittel ein wasserlösliches, im Vakuum verdampfbares, anorganisches Salz (siehe beispielsweise DE 198 44 357), wie Natriumchlorid, Kaliumchlorid, Lithiumchlorid, Natriumfluorid, Kaliumfluorid, Lithiumfluorid, Calciumfluorid, Natriumaluminiumfluorid und Dinatriumtetraborat.

Gewöhnlich wird Schritt e) bei einem Druck durchgeführt, der höher als der Druck in den Schritten a) und b) und niedriger als der Atmosphärendruck ist.

Der bewegliche Träger weist vorzugsweise ein oder mehrere geschlossene Metallbänder mit oder ohne Polymer-Beschichtung oder ein oder mehrere Polyimid- oder Polyethylenterephthalatbänder auf. Der bewegliche Träger kann ferner ein oder mehrere um eine Achse rotierende Scheiben, Zylinder oder andere rotationssymmetrische Körper aufweisen.

Die mit SiO_y beschichteten Aluminium-Flakes werden vom Lösemittel des Trennmittels vorzugsweise durch Auswaschen und nachfolgendes Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen getrennt. Die mit SiO_y beschichteten Aluminium-Flakes können ferner nach dem Auswaschen des im Lösemittel enthaltenen, gelösten Trennmittels zusammen mit dem Lösemittel eingefroren werden und nachfolgend einem Prozess der Gefriertrocknung unterzogen werden, wobei das Lösemittel durch Sublimation unterhalb des Tripelpunktes abgetrennt wird und die trockenen Flakes in Form von einzelnen planparallelen Körpern zurückbleiben.

Das kondensierte Silizium-Suboxid entspricht der Formel SiO_y mit $0,95 \leq y \leq 1,8$, vorzugsweise mit etwa $1 \leq y \leq 1,5$, wobei y-Werte von weniger als 1 durch einen Siliziumüberschuss im Verdampfermaterial erzielt werden. Verdampftes SiO kondensiert, außer im Ultrahochvakuum, bei technischen Vakua von einigen 10^{-2} Pa immer als SiO_y mit $1 \leq y < 1,8$, insbesondere mit $1,1 < y < 1,5$, da durch Ausgasung von Oberflächen in Hochvakuumapparaturen immer noch Spuren von Wasserdampf vorhanden sind, welche mit dem reaktionsfreudigen SiO bei Verdampfungstemperatur reagieren.

Im einzelnen werden auf einen an den Verdampfern unter einem Vakuum von $< 0,5$ Pa vorbeilaufenden Träger, der ein geschlossenes Metallband sein kann, nacheinander ein Salz, zum Beispiel NaCl , gefolgt von Schichten aus Siliziumsuboxid (SiO_y), Aluminium und SiO_y aufgedampft. Die aufgedampften Dicken von Salz liegen bei etwa 20 bis 100 nm, bevorzugt bei 30 bis 60 nm, die von SiO , je nach Einsatzzweck des Produktes bei 10 bis 1000 nm, die von Aluminium bei 5 bis 100 nm. Auf seinem weiteren Weg läuft der bandförmige, zu einer Schleife geschlossene Träger durch dynamische Vakuumschleusen bekannter Bauart (vgl. US 6,270,840) in einen Bereich mit 1 bis 5×10^4 Pa, vorzugsweise 600 bis 10^9 Pa und insbesondere 10^3 bis 5×10^3 Pa Druck und taucht dort in ein Ablösebad ein. Dabei sollte die Temperatur des Lösungsmittels so gewählt werden, dass sein

Dampfdruck im genannten Druckbereich liegt. Durch mechanische Unterstützung löst sich die Trennmittelschicht schnell auf und die Produktschicht zerfällt zu Flocken, die nun als Suspension im Lösungsmittel vorliegen. Auf seinem weiteren Weg wird das Band getrocknet und von noch anhaftenden Verunreinigungen befreit. Es läuft durch eine zweite Gruppe von dynamischen Vakuumschleusen zurück in den Bedampfungsraum, wo sich der Beschichtungsprozess mit Trennmittel und Produktschicht wiederholt.

Die in beiden Fällen nun vorliegende Suspension aus Produktkörpern, Lösemittel und darin gelöstem Trennmittel wird nun nach bekannter Technik in einem weiteren Arbeitsgang getrennt. Hierzu wird der Produktkörper zuerst in der Flüssigkeit konzentriert und mehrmals mit frischem Lösemittel gespült, um das gelöste Trennmittel auszuwaschen. Danach wird durch Filtrieren, Sedimentieren, Zentrifugieren, Dekantieren oder Eindampfen das Produkt, das als noch nasser Feststoff vorliegt, abgetrennt und getrocknet.

Die Abtrennung der planparallelen Körper nach dem Auswaschen an Atmosphäre lässt sich schonend durchführen, indem die auf ca. 50% Festkörpergehalt aufkonzentrierte Suspension eingefroren wird und in bekannter Weise einer Gefriertrocknung bei etwa -10°C und 50 Pa Druck unterzogen wird. Zurück bleibt die trockene Substanz als Produkt, welches den Stufen der Weiterverarbeitung durch Beschichten oder chemische Umwandlung unterzogen werden kann.

Statt eines geschlossenen Bandes ist es möglich, das Produkt unter Verwendung eines Rotationskörpers herzustellen, indem man die Schritte der Bedampfung mit Trennmittel und SiO_y , Al und SiO_y dem Ablösen und Trocknen des Trägers nach DE-A-19952032 durchführt. Der Rotationskörper kann hierbei eine oder mehrere Scheiben, ein Zylinder oder ein sonstiger rotationssymmetrischer Körper sein.

Die nach üblicher Aufarbeitung erhaltenen, mit SiO_y beschichteten Metallflakes, insbesondere Aluminium-Flakes, sind neu und stellen einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung dar.

Die vorliegende Erfindung betrifft daher auch ein Pigment, umfassend

(A) gegebenenfalls eine aus einem Metall bestehende Schicht,

(B) eine Schicht, die zwischen den Schichten A) und B) liegt und die aus Metall, Si und O besteht, und

(C') mindestens eine aus SiO_y bestehende Beschichtung, wobei $0,95 \leq y \leq 1,80$.

Die Dicke der Schicht (C') entspricht der Dicke der Schicht (C).

Für die Weiterverarbeitung der mit SiO_y beschichteten Metallflakes bieten sich verschiedene Varianten an:

Variante (1): Kalzinieren in einer nichtoxidativen Atmosphäre (\rightarrow Schicht (B)), Kalzinieren in Gegenwart von Sauerstoff ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$) und gegebenenfalls Beschichtung der erhaltenen Pigmente mit TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Kern}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$), wobei Kern = Schicht (B) oder Schicht(B)/Schicht (A)/Schicht (B).

5

Variante (2): Kalzinieren in einer nichtoxidativen Atmosphäre (\rightarrow Schicht (B)), Beschichtung der erhaltenen Pigmente mit TiO_2 ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Kern}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$) und gegebenenfalls Kalzinieren in Gegenwart von Sauerstoff ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$) ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Kern}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$).

10 **Variante (3):** Kalzinieren in einer nichtoxidativen Atmosphäre (\rightarrow Schicht (B)), Beschichtung der erhaltenen Pigmente mit TiO_2 , Kalzinieren in einer nichtoxidativen Atmosphäre (\rightarrow Schicht (E)) ($\text{TiO}_2/\text{Schicht (E)}/\text{SiO}_2/\text{Kern}/\text{SiO}_2/\text{Schicht (E)}/\text{TiO}_2$) und gegebenenfalls Kalzinieren in Gegenwart von Sauerstoff ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$) ($\text{TiO}_2/\text{Schicht (E)}/\text{SiO}_2/\text{Kern}/\text{SiO}_2/\text{Schicht (E)}/\text{TiO}_2$).

15

Variante (4): Beschichtung der erhaltenen Pigmente mit TiO_2 , Kalzinieren in einer nichtoxidativen Atmosphäre (\rightarrow Schicht (B) und Schicht (E)) ($\text{TiO}_2/\text{Schicht (E)}/\text{SiO}_2/\text{Kern}/\text{SiO}_2/\text{Schicht (E)}/\text{TiO}_2$) und gegebenenfalls Kalzinieren in Gegenwart von Sauerstoff ($\text{SiO}_2 \rightarrow \text{SiO}_2$) ($\text{TiO}_2/\text{Schicht (E)}/\text{SiO}_2/\text{Kern}/\text{SiO}_2/\text{Schicht (E)}/\text{TiO}_2$)

20

Die verschiedenen Vorgehensweisen werden anhand von Variante (1) und Variante (4) näher erläutert:

Variante (1) ($\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Kern}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$ bzw. $\text{TiO}_2/\text{SiO}_2/\text{Kern}/\text{SiO}_2/\text{TiO}_2$):

25 Die mit SiO_2 beschichteten Metallflakes werden in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als 600 °C, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 1100 °C für mehr als 10 Minuten, bevorzugt für mehrere Stunden, kalziniert. Die Kalzinierung erfolgt in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre, wie z. B. Ar und/oder He, wobei Ar bevorzugt ist, gegebenenfalls unter vermindertem Druck, vorzugsweise kleiner als 700 Torr ($0,9333 \cdot 10^5$ N/m²).

30

Die Plättchen werden anschliessend einer oxidativen Wärmebehandlung unterzogen. Die Plättchen werden beispielsweise als Schüttgut oder in einem Fließbett bei einer Temperatur von mehr als 200°C, vorzugsweise von mehr als 400°C und insbesondere 500-1000°C, mit Luft oder einem anderen sauerstoffhaltigen Gas durchströmt. Nach mehreren Stunden ist das SiO_2 zu SiO_2 oxidiert.

35

Die Beschichtung der mit SiO_2 beschichteten Metallflakes mit TiO_2 kann nasschemisch, wie beispielsweise in WO93/08237 beschrieben, oder mittels CVD-Verfahren, wie beispielsweise in DE-A-196 14 637 beschrieben, erfolgen. Vorzugsweise erfolgt die Beschichtung der mit

5 SiO_2 beschichteten Metallflakes nasschemisch.

Zur Beschichtung werden die mit SiO_2 beschichteten Metallflakes in Wasser suspendiert und mit einem oder mehreren hydrolysierbaren Titansalzen bei einem für die Hydrolyse geeigneten pH-Wert versetzt, der so gewählt wird, dass die Titanoxide bzw. Titanoxidhydrate

10 direkt auf den Partikeln niedergeschlagen werden, ohne dass es zu Nebenfällungen kommt. Der pH-Wert wird üblicherweise durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base konstant gehalten. Anschliessend werden die Pigmente abgetrennt, gewaschen und getrocknet und gegebenenfalls gegläht (kalziniert). Falls erwünscht, können die Pigmente nach Aufbringen einzelner Beschichtungen abgetrennt, getrocknet und gegebenenfalls gegläht werden, um dann zur Ausfällung weiterer Schichten wieder resuspendiert zu werden.

15 Die Titanoxidschichten sind beispielsweise in Analogie zu einem in DE-A-195 01 307 beschriebenen Verfahren erhältlich, indem man die Titanoxidschicht durch kontrollierte Hydrolyse von einen oder mehreren Metallsäureestern gegebenenfalls in Gegenwart eines organischen Lösungsmittels und eines basischen Katalysators mittels eines Sol-Gel-

Verfahrens erzeugt. Geeignete basische Katalysatoren sind beispielsweise Amine, wie

20 Triethylamin, Ethylendiamin, Tributylamin, Dimethylethanolamin oder Methoxypropylamin.

Das organische Lösungsmittel ist ein mit Wasser mischbares organisches Lösungsmittel, wie ein C_{1-4} -Alkohol, insbesondere Isopropanol.

Geeignete Titansäureester werden aus der Alkyl- und Arylalkoholate, Carboxylate, mit Carboxylresten oder Alkylresten oder Arylresten substituierte Alkylalkoholate oder

25 Carboxylate von Titan ausgewählt. Bevorzugt ist Tetraisopropyltitanat. Des weiteren können Acetylacetonate und Acetoacetylacetonate von Titan eingesetzt werden. Bevorzugtes Beispiel dieses Metallsäureestertyps ist Titanacetylacetonat.

Gemäss einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird für das Aufbringen der Titandioxidschichten das in US-A-3,553,001 beschriebene Verfahren

30 verwendet. Zu einer auf etwa $50-100^\circ\text{C}$, insbesondere $70-80^\circ\text{C}$ erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird langsam eine wässrige Titansalzlösung zugegeben, und es wird durch gleichzeitiges Zudosieren einer Base, wie z.B. wässrige Ammoniaklösung oder wässrige Alkalilauge, ein weitgehend konstanter pH-Wert von etwa 0,5 bis 5, insbesondere etwa 1,2 bis 2,5 eingehalten. Sobald die gewünschte Schichtdicke der TiO_2 -Fällung erreicht

35 ist, wird die Zugabe der Titansalzlösung und der Base gestoppt.

Dieses, auch als Titrationsverfahren bezeichnete Verfahren zeichnet sich dadurch aus, dass ein Überschuss an Titansalz vermieden wird. Das wird dadurch erreicht, dass man pro Zeiteinheit nur eine solche Menge der Hydrolyse zuführt, die für die gleichmässige Beschichtung mit dem hydratisierten TiO_2 erforderlich ist und wie pro Zeiteinheit von der verfügbaren Oberfläche der zu beschichtenden Teilchen aufgenommen werden kann. Auf der Oberfläche des Ausgangspigments, bildet sich grundsätzlich die Anatas-Modifikation des TiO_2 . Durch Zusatz von geringen Mengen SnO_2 kann jedoch die Rutilstruktur erzwungen werden. Beispielsweise kann, wie in WO93/08237 beschrieben, vor der Titandioxidfällung Zinndioxid abgeschieden werden. Das Produkt kann nach üblicher Aufarbeitung durch Mahlen, Windsichten bzw. Sieben auf die gewünschte Teilchengrösse gebracht werden und seiner weiteren Verwendung zugeführt werden.

Variante (4) (TiO_2 /Schicht (E)/ SiO_y /Kern/ SiO_y /Schicht (E)/ TiO_2 /Schicht (E)/ SiO_y /Kern/ SiO_y /Schicht (E)/ TiO_2):

Die mit SiO_y beschichteten Metallflakes werden, wie vorstehend in Variante (1) beschrieben, mit TiO_2 beschichtet. Wie vorstehend in Variante (1) beschrieben, werden dann die Metallflakes in einer nichtoxidierenden Atmosphäre kalziniert. Hierbei wird neben der Schicht (B) eine weitere Schicht (E) erzeugt, die durch Kalzinieren von TiO_2 / SiO_y in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre entsteht. Es wird angenommen, dass durch Kalzinieren von TiO_2 / SiO_y in einer nicht-oxidierenden Atmosphäre eine Zwischenschicht entsteht, die eine Änderung des Brechungsindex bewirkt. Es kann jedoch nicht ausgeschlossen werden, dass es sich bei der Zwischenschicht um keine durchgehende Schicht handelt, sondern nur einzelne Bereiche an der Grenzfläche TiO_2 und SiO_y eine Umwandlung erfahren, die die Änderung des Brechungsindex bewirken. Des weiteren wird angenommen, dass die Änderung des Brechungsindex auf der Reduktion von TiO_2 mit SiO_y beruht.

Das Prinzip der Bildung von Schicht (E) beruht also darauf, dass durch Reduktion von TiO_2 mit SiO_y eine Zwischenschicht erzeugt wird, die eine Änderung des Brechungsindex bewirkt. Für TiO_2 könnte auch ein anderes Metalloxid, wie beispielsweise Fe_2O_3 , eingesetzt werden, das einen Brechungsindex grösser als 1,5 aufweist und durch SiO_y reduziert werden könnte.

Weitere bevorzugte Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung betreffen folglich Pigmente mit der Schichtenfolge TiO_2 / SiO_y /Kern/ SiO_y / TiO_2 , wobei der Kern aus einer Schicht (B) oder aus Schicht(B)/Schicht (A)/Schicht (B) besteht, wobei die Schicht (B) nur auf die parallelen Flächen, nicht auf die Seitenflächen der Schicht (A) aufgebracht ist, wobei die

SiO_y-Schicht ebenfalls nur auf die parallelen Flächen, nicht auf die Seitenflächen aufgebracht ist und die TiO₂-Schicht auf die gesamte Oberfläche aufgebracht ist, sowie mit der Schichtenfolge TiO₂/Schicht (E)/SiO_y/Kern/SiO_y/Schicht (E)/TiO₂), wobei der Kern aus einer Schicht (B) oder aus Schicht(B)/Schicht (A)/Schicht (B) besteht, wobei die Schicht (B) nur auf die parallelen Flächen, nicht auf die Seitenflächen der Schicht (A) aufgebracht ist, wobei die SiO_y-Schicht und die Schicht (E) ebenfalls nur auf die parallelen Flächen, nicht auf die Seitenflächen aufgebracht sind und die TiO₂-Schicht auf die gesamte Oberfläche aufgebracht ist. Die Schicht (A) besteht in dieser Ausführungsform vorzugsweise aus Aluminium. Die Schicht (B) leitet sich vorzugsweise von Aluminium ab.

Zur Erhöhung der Wetterstabilität und Lichtechtheit kann das SiO_y in den vorstehend beschriebenen Pigmenten, wie vorstehend beschrieben, in SiO₂ umgewandelt werden.

Das TiO₂ kann, falls erwünscht, mittels üblichen Verfahren zu Titansuboxiden reduziert werden (siehe beispielsweise US-A-4,948,631, JP H4-20031, DE-A-19618562 und DE-A-198 43 014).

Zu farbstärkeren und transparenteren Pigmenten kann man kommen, wenn man auf die TiO₂-Schicht ein Metalloxid mit niedrigem Brechungsindex, wie SiO₂, Al₂O₃, AlOOH, B₂O₃ oder eine Mischung daraus, bevorzugt SiO₂ aufbringt, und auf letztere Schicht nochmals eine TiO₂-Schicht aufbringt.

Nachdem die mit SiO_y beschichteten Aluminiumflakes, wie in Variante 1) beschrieben, in einer nichtoxidierenden Gasatmosphäre bei einer Temperatur von mehr als 600 °C, vorzugsweise im Bereich von 700 bis 1100 °C für mehr als 10 Minuten, bevorzugt für mehrere Stunden, kalziniert worden sind, können die planparallelen Aluminiumflakes, wie in der europäischen Anmeldung Nr. 02405649.1 beschrieben, alternativ in einem gasdichten, auf maximal etwa 1500°C beheizbaren Reaktor, vorzugsweise als Schüttgut, mit einem kohlenstoffhaltigen Gas, ausgewählt aus Alkinen wie z.B. Acetylen, Alkanen wie z.B. Methan, Alkenen, Aromaten, Ketonen oder dergleichen sowie Gemischen davon, bei 500 bis 1500°C, vorzugsweise 500 bis 1000°C und zweckmäßig unter Sauerstoffausschluss, zur Reaktion gebracht werden. Zur Abmilderung der Reaktion kann dem kohlenstoffhaltigen Gas Inertgas, wie z.B. Argon oder Helium, zugemischt werden.

Bei Drücken von weniger als etwa 1 Pa verläuft die Reaktion in der Regel zu langsam, während insbesondere bei weniger reaktiven kohlenstoffhaltigen Gasen oder hoher

Verdünnung mit Inertgas durchaus bei Drücken von bis zu etwa 4000 bar gearbeitet werden kann, wie sie z.B. in HIP-Anlagen ("Hot Isostatic Pressing") routinemäßig verwendet werden.

- Es ist möglich, das gesamte SiO_y zu SiC umzusetzen, vorzugsweise werden 5 bis 90 Gew.-% des SiO_y zu SiC umgesetzt. Die Temperatur für den Prozess der Umwandlung von SiO_y zu SiC liegt zwischen 500°C und 1500°C , vorzugsweise 500°C bis 1000°C , bei einer Prozesszeit zwischen ca. einer und ca. zwanzig Stunden. Die Reaktion findet von der Oberfläche der planparallelen Körper ausgehend statt und bildet somit keinen scharfen Übergang, sondern einen Gradienten. Das heisst, in dieser Ausführungsform besteht die SiC enthaltende Schicht aus $(\text{SiO}_y)_a$ und $(\text{SiC})_b$, wobei $0 \leq a < 1$ und $0 < b \leq 1$, wobei nahe der Oberfläche des Pigments $b = 1$ und $a = 0$ ist bzw. nahe der Grenzfläche zum SiO_y -Substrat der Anteil SiC sich 0 nähert. Die SiO_y enthaltenden Körper sind ausreichend porös, um eine derartige Reaktion nicht nur auf die oberste Moleküllage des SiO_y zu beschränken. Gemäss dieser Verfahrensvariante werden Pigmente mit folgendem Schichtaufbau
- 15 $\text{SiC}/\text{SiO}_y/\text{Kern}/\text{SiO}_y/\text{SiC}$ erhalten, die durch Kalzinieren in Gegenwart von Sauerstoff in Pigmente mit folgendem Schichtaufbau $\text{SiC}/\text{SiO}_2/\text{Kern}/\text{SiO}_2/\text{SiC}$ überführt werden können. Die nach diesem Verfahren erhaltenen Pigmente sind neu und bilden einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.
- 20 Anstatt der TiO_2 -Schicht kann eine Kohlenstoffschicht, vorzugsweise eine diamantartige Kohlenstoffschicht bzw. ein diamantartiges Netzwerk, auf die mit SiO_y bzw. SiO_2 beschichteten Flakes mittels üblichen Verfahren, wie Sputtern, Laserverdampfung, Impulsentladungs-Rail-Gun, Kathoden-Lichtbogenabscheidung, Pulverübertragung in einem mechanisch oder magnetisch gerührten Teilchenbett und chemisches Aufdampfen im
- 25 Fliessbett, aufgebracht werden.
- Die Beschichtung der mit SiO_y bzw. SiO_2 beschichteten Flakes mit einer diamantartigen Kohlenstoffschicht bzw. einem diamantartiges Netzwerk kann beispielsweise nach einem in der EP-A-1034320 beschriebenen Verfahren bzw. Vorrichtung erfolgen, umfassend die Bereitstellung eines kapazitiv gekoppelten Reaktorsystems, umfassen zwei Elektroden in
- 30 einer evakuierbaren Reaktionskammer,
- das Positionieren einer Mehrzahl der Teilchen in der Nähe einer der Elektroden;
- das Evakuieren der Kammer,
- das Einwirkenlassen von Hochfrequenzenergie auf die in der Nähe der Teilchen befindliche Elektrode und das Erden der anderen Elektrode,
- 35 das Einführen einer kohlenstoffhaltigen Quelle, beispielsweise Kohlenwasserstoffgasen, wie Acetylen, Methan, Butadien und deren Mischungen, in die Reaktionskammer, wodurch ein

reaktive Spezies umfassendes Plasma in der Nähe der Mehrzahl der Teilchen gebildet wird, und weiterhin die Bildung einer Ionenwolke um die geerdete Elektrode, das Bewegen der Flakes auf eine Weise, durch die deren Oberflächen den reaktiven Spezies im Plasma ausgesetzt wird, während die Teilchen im wesentlichen in der

5 Ionenwolke gehalten werden.

Das diamantartige Netzwerk kann aus Kohlenstoff bestehen und gegebenenfalls ein oder mehrere Komponenten umfassen, die aus Wasserstoff, Stickstoff, Sauerstoff, Fluor, Silicium, Schwefel, Titan und Kupfer bestehen.

Die Dicke der (diamantartigen) Kohlenstoffschicht beträgt im allgemeinen 5 bis 100 nm, 10 bevorzugt 20 bis 50 nm.

Die nach diesem Verfahren erhaltenen Pigmente, $C/SiO_2/Kern/SiO_2/C$ bzw. $C/SiO_2/Kern/SiO_2/C$, sind neu und bilden einen weiteren Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

15 Es ist weiterhin möglich, das fertige Pigment einer Nachbeschichtung oder Nachbehandlung zu unterziehen, die die Licht-, Wetter- und chemische Stabilität weiter erhöht, oder die Handhabung des Pigments, insbesondere die Einarbeitung in unterschiedliche Medien, erleichtert. Als Nachbehandlung bzw. Nachbeschichtung kommen beispielsweise die in DE-A-22 15 191, DE-A-31 51 354, DE-A-32 35 017 oder DE-A-33 34 598 beschriebenen 20 Verfahren in Frage.

Auf die Titandioxidschicht kann gegebenenfalls eine SiO_2 -Schutzschicht aufgebracht werden, wofür das folgende Verfahren angewendet werden kann: Zu einer auf etwa 50-100°C, insbesondere 70-80°C erhitzten Suspension des zu beschichtenden Materials wird eine 25 Natronwasserglaslösung zudosiert. Durch gleichzeitige Zugabe von 10 %-iger Salzsäure wird der pH-Wert bei 4 bis 10, vorzugsweise bei 6,5 bis 8,5 gehalten. Nach Zugabe der Wasserglaslösung wird noch 30 Minuten nachgerührt.

Die erfindungsgemässen Pigmente zeichnen sich durch eine sehr gleichmässige Dicke aus, wodurch eine sehr hohe Farbreinheit und Farbstärke erreicht wird.

Die erfindungsgemässen Pigmente sind für alle üblichen Zwecke verwendbar, beispielsweise 30 zur Färbung von Textilien, Polymeren in der Masse, Lacken (inklusive Effektlacke, auch für den Automobilbereich), Glasuren für Keramiken und Gläser und Druckfarben (inklusive Sicherheitsdruck), oder auch zum Beispiel für Anwendungen in der Kosmetik und im Tintenstrahldruck. Diese Anwendungen sind aus Handbüchern bekannt, zum Beispiel "Industrielle Organische Pigmente" (W. Herbst und K. Hunger, VCH Verlagsgesellschaft 35 mbH, Weinheim/New York, 2., vollständig überarbeitete Auflage, 1995).

Bei den erfindungsgemässen Pigmenten handelt es sich um Interferenzpigmente (Effektpigmente), die goniochromatisch sind und brillante, hochgesättigte (leuchtende) Farben ergeben. Sie eignen sich deshalb ganz besonders gut zur Kombination mit üblichen, transparenten Pigmenten, zum Beispiel mit organischen Pigmenten, wie beispielsweise

5 Diketopyrrolopyrrolen, Chinacridonen, Dioxazinen, Perylenen, Isoindolinonen, usw. Das transparente Pigment kann dabei eine ähnliche Farbe wie das Effektpigment besitzen. Besonders interessante Kombinationseffekte ergeben sich aber in Analogie beispielsweise zu EP 388 932 oder EP 402 943, wenn die Farbe des transparenten Pigments und diejenige des Effektpigments komplementär sind.

10 Die erfindungsgemässen Pigmente können vorzüglich zum Pigmentieren von hochmolekularem organischem Material verwendet werden.

Das hochmolekulare organische Material, zur Pigmentierung dessen die erfindungsgemässen Pigmente oder Pigmentzusammensetzungen verwendet werden können, kann natürlicher oder künstlicher Herkunft sein. Hochmolekulare organische Materialien weisen

15 üblicherweise Molekulargewichte von zirka 10^3 bis 10^8 g/mol oder noch mehr auf. Es kann sich zum Beispiel um Naturharze, trocknende Öle, Gummi oder Casein oder davon abgewandelte Naturstoffe, wie Chlorkautschuk, ölmodifizierte Alkydharze, Viscose, um Celluloseether oder Ester, wie Ethylcellulose, Celluloseacetat, Cellulosepropionat, Celluloseacetobutyrat oder Nitrocellulose handeln, insbesondere aber um vollsynthetische

20 organische Polymere (Duroplaste und Thermoplaste), wie sie durch Polymerisation, Polykondensation oder Polyaddition erhalten werden. Aus der Klasse der Polymerisationsharze seien in erster Linie Polyolefine, wie Polyethylen, Polypropylen oder Polyisobutylen, ferner substituierte Polyolefine, wie Polymerisate aus Vinylchlorid, Vinylacetat, Styrol, Acrylnitril, Acrylsäure- oder Methacrylsäureester oder Butadien, sowie Copolymerisate der

25 erwähnten Monomeren, wie insbesondere ABS oder EVA, genannt.

Aus der Reihe der Polyadditionsharze und Polykondensationsharze seien die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Phenolen, die sogenannten Phenoplaste, und die Kondensationsprodukte von Formaldehyd mit Harnstoff, Thioharnstoff und Melamin, die sogenannten Aminoplaste, die als Lackharze verwendeten Polyester, und zwar sowohl

30 gesättigte, wie zum Beispiel Alkydharze, als auch ungesättigte, wie beispielsweise Maleinatharze, ferner die linearen Polyester und Polyamide, Polyurethane oder Silikone genannt.

Die erwähnten hochmolekularen Verbindungen können einzeln oder in Gemischen, als plastische Massen oder Schmelzen vorliegen. Sie können auch in Form ihrer Monomeren

35 oder im polymerisierten Zustand in gelöster Form als Filmbildner oder Bindemittel für Lacke

oder Druckfarben vorliegen, wie zum Beispiel Leinölfirnis, Nitrocellulose, Alkydharze, Melaminharze und Harnstoff-Formaldehydharze oder Acrylharze.

Je nach Verwendungszweck erweist es sich als vorteilhaft, die erfindungsgemässen Effektpigmente oder Effektpigmentzusammensetzungen als Toner oder in Form von Präparaten zu verwenden. Je nach Konditionierverfahren oder Applikationszweck kann es von Vorteil sein, dem Effektpigment gewisse Mengen an texturverbessernden Mitteln vor oder nach dem Konditionierprozess zuzufügen, sofern diese keine negative Wirkung bei der Verwendung der Effektpigmente zur Färbung von hochmolekularen organischen Materialien, insbesondere Polyethylen, haben. Als solche kommen insbesondere Fettsäuren mit mindestens 18 C-Atomen, beispielsweise Stearin- oder Behensäure, oder deren Amide oder Metallsalze, insbesondere Mg-Salze, sowie Weichmacher, Wachse, Harzsäuren; wie Abietinsäure, Kolophoniumseife, Alkylphenole oder aliphatische Alkohole, wie Stearylalkohol oder aliphatische 1,2-Dihydroxyverbindungen mit 8 bis 22 C-Atomen, wie 1,2-Dodecandiol, ferner modifizierte Kolophoniummaleinatharze oder Fumarsäurekolophoniumharze in Betracht. Die texturverbessernden Mittel werden vorzugsweise in Mengen von 0,1 bis 30 Gew.-%, insbesondere 2 bis 15 Gew.-%, bezogen auf das Endprodukt, zugesetzt.

Die erfindungsgemässen Effektpigmente können in beliebiger färberisch wirksamer Menge dem zu pigmentierenden hochmolekularen organischen Material zugesetzt werden. Zweckmässig ist eine pigmentierte Stoffzusammensetzung, enthaltend ein hochmolekulares organisches Material und von 0,01 bis 80 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 30 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material, eines erfindungsgemässen Effektpigments. Vielfach können in der Praxis Konzentrationen von 1 bis 20 Gew.-%, insbesondere um zirka 10 Gew.-% verwendet werden.

Bei hohen Konzentrationen, zum Beispiel solchen über 30 Gew.-%, handelt es sich meist um Konzentrate („masterbatches“), welche als Farbmittel zur Erzeugung von Pigmentierungen mit niedrigerem Pigmentgehalt verwendet werden können. Die erfindungsgemässen Pigmente weisen dabei eine ausserordentlich tiefe Viskosität in üblichen Formulierungen auf, so dass diese gut verarbeitbar bleiben.

Zur Pigmentierung von organischen Materialien können die erfindungsgemässen Effektpigmente einzeln gebraucht werden. Es ist aber ebenfalls möglich, zwecks Erzielung verschiedener Farbtöne oder Farbeffekte den hochmolekularen, organischen Stoffen neben den erfindungsgemässen Effektpigmenten andere farbgebende Bestandteile wie Weiss-, Bunt-, Schwarz- oder Effektpigmente in beliebigen Mengen zuzufügen. Werden Buntpigmente im Gemisch mit den erfindungsgemässen Effektpigmenten eingesetzt, so geschieht dies bevorzugt in einer Gesamtmenge von 0,1 bis 10 Gew.-%, bezogen auf das hochmolekulare organische Material. Eine besonders hohe Goniochromatizität besitzt die

bevorzugte Kombination eines erfindungsgemässen Effektpigments mit einem Buntpigment anderer, insbesondere komplementärer Farbe, wobei Ausfärbungen des Effektpigments und Ausfärbungen des Buntpigments bei einem Messwinkel von 10° einen Farbtonunterschied (ΔH^*) von 20 bis 340, insbesondere von 150 bis 210 aufweisen.

5 Bevorzugt werden die erfindungsgemässen Effektpigmente mit transparenten Buntpigmenten kombiniert, wobei die transparenten Buntpigmente sowohl im gleichen Medium wie die erfindungsgemässen Effektpigmente als auch in einem benachbarten Medium vorhanden sein können. Beispiel einer Anordnung, wo das Effektpigment und das Buntpigment mit Vorteil in benachbarten Medien vorliegen, ist eine mehrschichtige
10 Effektlackierung.

Die Pigmentierung der hochmolekularen, organischen Substanzen mit den erfindungsgemässen Pigmenten erfolgt beispielsweise derart, dass man ein solches Pigment, gegebenenfalls in Form eines Masterbatches, diesen Substraten unter Verwendung von Walzwerken, Misch- oder Mahlapparaten zumischt. Das pigmentierte Material wird hierauf
15 nach an sich bekannten Verfahren wie Kalandrieren, Pressen, Strangpressen, Streichen, Giessen oder Spritzgiessen in die gewünschte endgültige Form gebracht. Alle in der Kunststoffindustrie üblichen Zusätze, wie beispielsweise Weichmacher, Füllstoffe oder Stabilisatoren, können in gebräuchlichen Mengen vor oder nach der Einverleibung des Pigments in die Polymeren eingearbeitet werden. Insbesondere ist es erwünscht, zur
20 Herstellung von nicht starren Formlingen oder zur Verringerung ihrer Sprödigkeit den hochmolekularen Verbindungen vor der Verformung Weichmacher, zum Beispiel Ester der Phosphorsäure, Phthalsäure oder Sebacinsäure, einzuverleiben.

Zum Pigmentieren von Lacken und Druckfarben werden die hochmolekularen organischen Materialien und die erfindungsgemässen Effektpigmente, gegebenenfalls zusammen mit
25 üblichen Zusatzstoffen wie beispielsweise Füllmitteln, anderen Pigmenten, Siccativen oder Weichmachern, in einem gemeinsam organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch fein dispergiert bzw. gelöst. Man kann dabei so verfahren, dass man die einzelnen Komponenten für sich oder auch mehrere gemeinsam dispergiert bzw. löst, und erst hierauf alle Komponenten zusammenbringt.

30 Bei der Dispergierung eines erfindungsgemässen Effektpigments in das zu pigmentierende hochmolekulare organische Material, sowie bei der Verarbeitung einer erfindungsgemässen Pigmentzusammensetzung, werden bevorzugt Bedingungen eingehalten, unter welchen nur relativ schwache Scherkräfte auftauchen, so dass das Effektpigment nicht in kleinere Bruchstücke zerteilt wird.

35 Die erhaltenen Färbungen, beispielsweise in Kunststoffen, Lacken oder Druckfarben, bevorzugt in Lacken oder Druckfarben, besonders bevorzugt in Lacken, zeichnen sich durch

vorzügliche Eigenschaften aus, insbesondere durch ausgesprochen hohe Sättigung, ausgezeichneten Echtheiten und hohe Goniochromatizität.

Handelt es sich beim zu pigmentierenden hochmolekularen Material um einen Lack, so handelt es sich insbesondere um einen Speziallack, ganz besonders bevorzugt um einen Automobillack.

Die erfindungsgemässen Effektpigmente eignen sich auch zum Schminken der Lippen oder der Haut und zum Färben der Haare oder der Nägel.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist somit ein kosmetisches Präparat oder Zubereitung, enthaltend von 0,0001 bis 90 Gew.-% eines erfindungsgemässen Pigments, insbesondere Effektpigments, und von 10 bis 99,9999 % eines kosmetisch geeigneten Trägermaterials, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates oder der Zubereitung.

Bei diesen kosmetischen Präparaten oder Zubereitungen handelt es sich beispielsweise um Lippenstifte, Wangenschminke, Make up-Grundlagen, Nagellacke und Haarshampoos.

Die erfindungsgemässen Pigmente können einzeln oder auch als Mischungen eingesetzt werden. Es ist ausserdem auch möglich, erfindungsgemässe Pigmente zusammen mit anderen Pigmenten und/oder Farbstoffen, zum Beispiel in Kombinationen wie oben beschrieben oder wie in kosmetischen Präparaten bekannt, einzusetzen.

Vorzugsweise enthalten die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen das erfindungsgemässe Pigment in einer Menge zwischen 0,005 und 50 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des Präparates.

Als Trägermaterialien für die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen kommen die üblichen in derartigen Mitteln verwendeten Materialien in Frage.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zum Beispiel in Form von Stiften, Salben, Cremes, Emulsionen, Suspensionen, Dispersionen, Pulvern oder Lösungen vorliegen. Es handelt sich beispielsweise um Lippenstifte, Mascara-Präparate, Wangenschminken, Lidschatten, Make up-Grundlagen, Eyeliners, Pulver oder Nagellacke.

Wenn die Präparate in Form von Stiften, zum Beispiel Lippenstiften, Lidschatten, Wangenschminken oder Make up-Grundlagen vorliegen, so bestehen diese Präparate zu einem erheblichen Teil aus Fettkörpern, die aus einem oder mehreren Wachsen bestehen können, beispielsweise Ozokerit, Lanolin, Lanolinalkohol, hydriertes Lanolin, acetyliertes Lanolin, Lanolinwachs, Bienenwachs, Candellilawachs, mikrokristallines Wachs, Carnaubawachs, Cetylalkohol, Stearylalkohol, Kakaobutter, Lanolinfettsäuren, Petrolatum, Vaseline, bei 25°C feste Mono-, Di- oder Triglyceride oder -Fettester, Silikonwachse, wie Methyloctadecan-oxy-polysiloxan und Poly(dimethylsiloxyl)stearoxysiloxan, Stearinsäuremonoethanolamin, Colophan und Derivate davon, wie Glykolabietate und Glycerinabietate, bei 25°C feste

hydrierte Öle, Zuckerglyceride und Oleate, Myristate, Lanolate, Stearate und Dihydroxystearate von Calcium, Magnesium, Zirkonium und Aluminium.

Der Fettkörper kann auch aus einer Mischung aus mindestens einem Wachs und mindestens einem Öl bestehen, wobei in diesem Falle zum Beispiel die folgenden Öle in Betracht

5 kommen: Paraffinöle, Purcellinöle, Fernhydrosqualeen, Süßmandelöle, Avocadoöl, Callophyllumöl, Rizinusöl, Sesamöl, Jojobaöl, Mineralöle mit einem Siedepunkt zwischen zirka 310 und 410°C, Silikonöle, wie Dimethylpolysiloxan, Linolalkohol, Linolenalkohol, Oleylalkohol, Getreidekeimöle, wie Weizenkeimöl, Isopropylalanolat, Isopropylpalmitat, Isopropylmyristat, Butylmyristat, Cetylmyristat, Hexadecylstearat, Butylstearat, Decyloleat, 10 Acetyllyceride, Octanoate und Decanoate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Glykol und Glycerin, Rizinoate von Alkoholen und Polyalkoholen, zum Beispiel von Cetylalkohol, Isostearylalkohol, Isocetylalanolat, Isopropyladipat, Hexyllaurat und Octyldodecanol.

Die Fettkörper in diesen Präparaten in Form von Stiften können allgemein bis zu 99,91 15 Gew.-% des Gesamtgewichtes des Präparats ausmachen.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können zusätzlich weitere Bestandteile enthalten, wie zum Beispiel Glykole, Polyethylenglykole, Polypropylenglykole, Monoalkanolamide, ungefärbte polymere, anorganische oder organische Füllstoffe, Konservierungsmittel, UV-Filter oder andere in der Kosmetik übliche 20 Hilfsstoffe und Additive,

Es handelt sich beispielsweise um ein natürliches oder ein synthetisches oder ein partialsynthetisches Di- oder Triglycerid, ein Mineralöl, ein Silikonöl, ein Wachs, einen Fettalkohol, einen Guerbet-Alkohol oder dessen Ester, einen lipophilen funktionellen kosmetischen Wirkstoff einschliesslich Sonnenschutzfilter oder eine Mischung dieser Stoffe.

25 Ein für die Hautkosmetik geeigneter lipophiler funktioneller kosmetischer Wirkstoff, eine Wirkstoffzusammensetzung oder ein Wirkstoffextrakt ist ein Inhaltsstoff oder ein Gemisch von Inhaltsstoffen, welches für die dermale oder topische Verabreichung zugelassen ist.

Beispielhaft seien aufgeführt:

- Wirkstoffe, die eine reinigende Wirkung an der Hautoberfläche und den Haaren 30 bewirken. Hierzu zählen alle Substanzen, die der Hautreinigung dienen, wie Öle, Seifen, Syndets und feste Stoffe;
- Wirkstoffe mit deodorierender und schweisshemmender Wirkung: hierzu zählen Antiperspirantien auf Basis von Aluminium- oder Zinksalzen, Deodorantien, die bakterizide, bzw. bakteriostatische deodorierende Substanzen, wie zum Beispiel Triclosan, 35 Hexachlorophen, Alkohole und kationaktive Substanzen enthalten, wie zum Beispiel quaternäre Ammoniumsalze und Geruchsabsorber, wie zum Beispiel ®Grillocin

(Kombination von Zinkrizinoleat und verschiedenen Zusätzen) oder Triethylzitat, gegebenenfalls in Kombination mit einem Antioxidans, wie zum Beispiel Butylhydroxytoluol) oder Ionenaustauschharze;

- Wirkstoffe, die einen Schutz gegen Sonnenlicht bieten (UV-Filter): geeignete Wirkstoffe sind Filtersubstanzen ("sunscreens"), die UV-Strahlung aus dem Sonnenlicht absorbieren und in Wärme umwandeln können. Je nach der gewünschten Wirkung sind folgende Lichtschutzmittel bevorzugt: Lichtschutzmittel, die selektiv Sonnenbrand erzeugende energiereiche UV-Strahlung im Bereich von zirka 280 bis 315 nm absorbieren (UV-B-Absorber) und den längerwelligen Bereich von zum Beispiel 315 bis 400 nm (UV-A-Bereich) transmittieren, sowie Lichtschutzmittel, welche nur die längerwellige Strahlung des UV-A-Bereichs von 315 bis 400 nm absorbieren (UV-A-Absorber).

Geeignete Lichtschutzmittel sind zum Beispiel organische UV-Absorber aus der Klasse der p-Aminobenzoessäurederivate, Salicylsäurederivate, Benzophenonderivate, Dibenzoylmethanderivate, Diphenylacrylatderivate, Benzofuranderivate, polymere UV-Absorber, enthaltend eine oder mehrere silicium-organische Reste, Zimtsäurederivate, Campherderivate, Trianilino-s-triazinderivate, Phenylbenzimidazolsulfonsäure und deren Salze, Menthyl-Anthranilate, Benzotriazolderivate, und/oder ein anorganisches Mikropigment ausgewählt aus mit Aluminiumoxid oder Siliciumdioxid umhülltem TiO_2 , Zinkoxid oder Glimmer.

- Wirkstoffe gegen Insekten ("repellents") sind Mittel, die verhindern sollen, dass Insekten die Haut berühren und dort aktiv werden. Sie vertreiben die Tiere und verdampfen langsam. Am häufigsten verwendeter Repellent ist Dethyltolulamid (DEET). Weitere gebräuchliche Repellentien sind beispielweise in "Pflegekosmetik" (W. Raab und U. Kindl, Gustav-Fischer-Verlag Stuttgart/New York 1991) auf Seite 161 zu finden.
- Wirkstoffe zum Schutz gegen chemische und mechanische Einwirkungen: dazu gehören alle Stoffe, die eine Barriere zwischen der Haut und der äusseren Noxe bilden, wie zum Beispiel Paraffinöle, Silikonöle, Pflanzenöle, PCL-Produkte und Lanolin zum Schutz gegen wässrige Lösungen, Filmbildner, wie Natriumalginat, Triethanolaminalginat, Polyacrylate, Polyvinylalkohol oder Zelluloseether gegen die Einwirkung organischer Lösungsmittel, oder Substanzen auf der Grundlage von Mineralölen, Pflanzenölen oder Silikonölen als "Schmiermittel" gegen starke mechanische Beanspruchungen der Haut;
- Feuchthaltesubstanzen: als Feuchthalterregulatoren ("moisturizer") finden zum Beispiel folgende Stoffe Verwendung: Natriumlactat, Harnstoff, Alkohole, Sorbit, Glycerin, Propylenglykol, Kollagen, Elastin oder Hyaluronsäure;

- Wirkstoffe mit keratoplastischem Effekt: Benzoylperoxid, Retinsäure, kolloidaler Schwefel und Resorcin;
- Antimikrobielle Mittel, wie zum Beispiel Triclosan oder quaternäre Ammoniumverbindungen;
- 5 - Dermal applizierbare ölige oder öllösliche Vitamine oder Vitaminderivate: zum Beispiel Vitamin A (Retinol in Form der freien Säure oder ihrer Derivate), Panthenol, Pantothenensäure, Folsäure, und Kombinationen davon, Vitamin E (Tocopherol), F; essentielle Fettsäuren; oder Niacinamid (Nicotinsäureamid);
- Placentaextrakte auf Vitaminbasis: Wirkstoffzusammensetzungen vor allem mit Vitamin
- 10 A, C, E, B₁, B₂, B₆, B₁₂, Folsäure und Biotin, Aminosäuren und Fermenten sowie Verbindungen der Spurenelemente Magnesium, Silicium, Phosphor, Calcium, Mangan, Eisen oder Kupfer.
- Skin Repair Komplexe: erhältlich aus inaktivierten und desintegrierten Kulturen von Bakterien der Bifidusgruppe;
- 15 - Pflanzen und Pflanzenextrakte: wie zum Beispiel Arnika, Aloe, Bartflechte, Efeu, Brennessel, Ginseng, Henna, Kamille, Ringelblume, Rosmarin, Salbei, Schachtelhalm oder Thymian;
- Tierische Extrakte: wie zum Beispiel Gelée royale, Propolis, Proteine oder Thymusextrakte;
- 20 - dermal applizierbare kosmetische Öle: Neutralöle vom Typ Miglyol 812, Aprikosenkernöl, Avocadoöl, Babassuöl, Baumwollsaamenöl, Borretschöl, Distelöl, Erdnussöl, Gamma-Oryzanol, Hagebuttenkernöl, Hanföl, Haselnussöl, Johannisbeersamenöl, Jojobaöl, Kirschkerneöl, Lachsöl, Leinöl, Maiskeimöl, Makadamianussöl, Mandelöl, Nachtkerzenöl, Nerzöl, Olivenöl, Pekannussöl, Pfirsichkerneöl, Pistazienkerneöl, Rapsöl, Reiskeimöl,
- 25 Rizinusöl, Safloröl, Sesamöl, Sojaöl, Sonnenblumennöl, Teebaumöl, Traubenkerneöl oder Weizenkeimöl.

Die Präparate in Form von Stiften sind vorzugsweise wasserfrei, können jedoch in bestimmten Fällen eine gewisse Menge Wasser enthalten, die im allgemeinen jedoch 40 Gew.-%, bezogen auf das Gesamtgewicht des kosmetischen Präparates, nicht übersteigt.

- 30 Wenn die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen in Form von halbfesten Produkten, d.h. als Salben oder Cremes, vorliegen, können sie ebenfalls wasserfrei oder wässrig sein. Es handelt sich beispielsweise um Mascaras, Eyeliner, Make up-Grundlagen, Wangenschminken, Lidschatten oder Mittel zur Behandlung von Augenringen.
- 35 Wenn diese Salben oder Cremes andererseits wässrig sind, handelt es sich insbesondere um Emulsionen des Wasser-In-Öl-Typs oder des Öl-in-Wasser-Typs, die abgesehen von dem

Pigment 1 bis 98,8 Gew.-% der Fettphase, 1 bis 98,8 Gew.-% der wässrigen Phase und 0,2 bis 30 Gew.-% eines Emulgiermittels enthalten.

Auch diese Salben und Cremes können weitere übliche Zusätze enthalten, wie z. B. Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel, Gelbildner, UV-Filter, Farbstoffe, Pigmente,

5 Perlglanzmittel, ungefärbte Polymere sowie anorganische oder organische Füllstoffe.

Wenn die Präparate in Form eines Puders vorliegen, bestehen sie im wesentlichen aus einem mineralischen bzw. anorganischen oder organischen Füllstoff, wie zum Beispiel Talkum, Kaolin, Stärke, Polyethylenpulver oder Polyamidpulver, sowie Hilfsstoffen wie Bindemitteln, Farbstoffen usw.

10 Solche Präparate können ebenfalls verschiedene in der Kosmetik übliche Hilfsstoffe enthalten, wie Duftstoffe, Antioxidantien, Konservierungsmittel usw.

Wenn es sich bei den erfindungsgemässen kosmetischen Präparaten und Zubereitungen um Nagellacke handelt, so bestehen sie im wesentlichen aus Nitrocellulose und einem natürlichen oder synthetischen Polymer in Form einer Lösung in einem Lösungsmittelsystem, wobei diese Lösung gegebenenfalls andere Hilfsstoffe, wie zum Beispiel Perlglanzmittel, enthält.

Bei dieser Ausführungsform liegt das gefärbte Polymer in einem Anteil zwischen zirka 0,1 und 5 Gew.-% vor.

Die erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen können auch zum 20 Färben von Haaren verwendet werden, wobei sie in diesem Fall in Form von Shampoos, Cremes oder Gelen eingesetzt werden, die aus den in der Kosmetikindustrie üblichen Grundstoffen aufgebaut sind, und ein erfindungsgemässes Pigment enthalten.

Die Herstellung der erfindungsgemässen kosmetischen Präparate und Zubereitungen erfolgt auf übliche Weise, beispielsweise durch Vermischen oder Verrühren der Komponenten, 25 gegebenenfalls unter Erwärmen, so dass die Mischungen schmelzen.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern die Erfindung ohne deren Umfang einzuschränken.

Beispiele

Beispiel 1

30 Eine Schicht aus etwa 50 nm NaCl wird in einer Vakuumkammer bei einem Druck kleiner als etwa 10^{-2} Pa auf einen metallischen Träger aufgedampft. Anschliessend werden bei dem gleichen Druck nacheinander folgende Materialien aufgedampft: SiO, Al und SiO, wodurch auf dem Metallband ein Film mit dem folgenden Schichtaufbau erzeugt wird:

SiO (270 nm)/Al (40 nm)/SiO (270 nm)

35 Anschliessend wird das Trennmittel in Wasser aufgelöst, wobei sich Flocken vom Substrat ablösen. Die erhaltene Suspension wird bei Atmosphärendruck durch Filtrieren konzentriert

und mehrmals mit entionisiertem Wasser durchspült, um vorliegende Na^+ - und Cl^- -Ionen zu entfernen. Nach dem Trocknen werden mit SiO beschichtete Aluminiumflakes erhalten, die glänzende metallisierte Farben zeigen.

Diese Flakes werden anschliessend unter einer Argonatmosphäre mit einem

- 5 Temperaturgradienten von $100^\circ\text{C}/\text{Minute}$ auf bis zu 750°C , das heisst über den Schmelzpunkt von Aluminium, erhitzt. Die erhaltenen Flakes zeigen eine matte gelb-grüne Farbe und sind teilweise transparent.
- Die derart erhaltenen Pigmente werden in bekannter Weise mit Titandioxid (20 nm) nasschemisch beschichtet. Das heisst, die erhaltenen Pigmente werden in vollentsalztem
- 10 Wasser suspendiert und auf 75°C erhitzt. Zu der Suspension wird eine wässrige TiCl_4 -Lösung zudosiert. Der pH-Wert wird während der gesamten Zugabe mit 32 %-iger NaOH -Lösung bei 2,2 gehalten. Nach beendeter Zugabe wird zur Vervollständigung der Fällung 30 Minuten bei 75°C nachgerührt. Es werden Pigmente mit glänzenden gelb-grünen Farben erhalten, die Farbflop zeigen.
- 15 Zur Erhöhung der Wetterechtheit bzw. Lichtechtheit können die Pigmente als Schüttgut während zwei Stunden in einem Ofen, welcher mit auf 200°C erhitzter Luft durchströmt wird, auf 200°C erhitzt.

Beispiel 2

- 20 Im Hochvakuum werden in dieser Reihenfolge eine Schicht aus TiO_2 (50 nm), SiO (270 nm), Al (50 nm), SiO (270 nm) und TiO_2 (50 nm) auf eine Glasplatte sublimiert. Eine Probe wird als Referenzprobe (Probe 1) verwendet, die andere Probe (Probe 2) wird in einer Argonatmosphäre 0,5 Stunden auf 700°C erhitzt.

Die Reflektionsfarben (L^* -, a^* -, b^* -, c^* - und h-Werte (CIELAB-System)) bei 10 Grad, 30 Grad

- 25 und 50 Grad der Proben 1 und 2 sind in der nachfolgenden Tabelle aufgeführt:

Probe	Kalzinieren	Beobachtungswinkel [Grad]	L^*	a^*	b^*	c^*	h
1	nein	10	98	9,7	5,2	11	28,1
1	nein	30	99,5	0,2	15,8	15,8	89,1
1	nein	50	100	-8,5	16,5	18,6	117
2	ja	10	70	-6,4	-3,0	7	205
2	ja	30	68,4	-11,7	-7,6	13,9	213
2	Ja	50	64,8	-13,8	-16,8	21,7	230,6

Patentansprüche

1. Pigment, umfassend
 - (A) gegebenenfalls eine aus einem Metall bestehende Schicht,
 - 5 (B) mindestens eine Schicht, die zwischen den Schichten (A) und (C) liegt, sofern eine Schicht (A) vorhanden ist, und aus dem Metall, Si und O besteht, und
 - (C) mindestens eine aus SiO_y bestehende Schicht auf der Schicht (B), wobei $0,95 \leq y \leq 1,8$.
- 10 2. Pigment, umfassend
 - (A) gegebenenfalls eine aus einem Metall bestehende Schicht,
 - (B) mindestens eine Schicht, die zwischen den Schichten (A) und (C) liegt, sofern eine Schicht (A) vorhanden ist, und aus dem Metall, Si und O besteht, und
 - 15 (C) mindestens eine aus SiO_2 bestehende Schicht auf der Schicht (B).
3. Pigment nach Anspruch 1 oder 2, wobei das Metall aus Ag, Al, Cu, Cr, Mo, Ni, Ti und deren Legierungen, insbesondere Aluminium ausgewählt wird.
4. Pigment nach einem der Ansprüche 2 oder 3, umfassend
 - 20 (C1) eine aus SiO_2 bestehende Schicht,
 - (B) eine Schicht, die zwischen den Schichten (A) und (B) liegt und aus dem Metall, Si und O besteht, und
 - (C2) eine aus SiO_2 bestehende Schicht.
- 25 5. Pigment nach einem der Ansprüche 1 oder 3, umfassend
 - (C1) eine aus SiO_y bestehende Schicht,
 - (B) eine Schicht, die zwischen den Schichten (A) und (B) liegt und aus dem Metall, Si und O besteht, und
 - 30 (C2) eine aus SiO_y bestehende Schicht, wobei $0,95 \leq y \leq 1,8$.
6. Pigment nach einem der Ansprüche 4 oder 5, umfassend
 - (D) eine weitere Schicht aus einem Material mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO_2 .

7. Pigment nach Anspruch 6, umfassend
 (D1) eine Schicht aus einem Material mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO_2 ,
 (C1) eine aus SiO_2 bestehende Schicht,
 (B) eine Schicht, die zwischen den Schichten (A) und (B) liegt und aus Metall, Si und O besteht, und
 (C2) eine aus SiO_2 bestehende Schicht, und
 (D2) eine Schicht aus einem Material mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO_2 .
8. Pigment nach Anspruch 6, umfassend
 (D1) eine Schicht aus einem Material mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO_2 ,
 (C1) eine aus SiO_y bestehende Schicht,
 (B) eine Schicht, die zwischen den Schichten (A) und (B) liegt und aus Metall, Si und O besteht, und
 (C2) eine aus SiO_y bestehende Schicht, und
 (D2) eine Schicht aus einem Material mit hoher Brechzahl, insbesondere TiO_2 , wobei $0,95 \leq y \leq 1,8$.
9. Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei es sich bei dem Metall um Aluminium handelt und die Dicke der Aluminiumschicht 5 bis 100 nm, vorzugsweise 30 bis 60 nm beträgt.
10. Plättchen, umfassend (A) eine aus einem Metall, insbesondere Aluminium, bestehende Schicht, und (C) mindestens eine aus SiO_y bestehende Beschichtung, wobei $0,95 \leq y \leq 1,80$, insbesondere $1,10 \leq y \leq 1,50$.
11. Verwendung der Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7 allein oder in Kombination mit handelsüblichen Pigmenten in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Lacken, Druckfarben, Kunststoffen, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck.
12. Zusammensetzung, enthaltend ein Pigmente nach einem der Ansprüche 1 bis 7.
13. Kosmetisches Präparat, enthaltend ein Pigment nach einem der Ansprüche 1 bis 7.

Zusammenfassung:

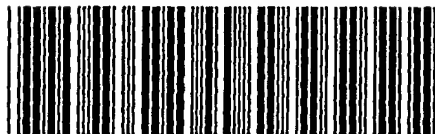
Die vorliegende Erfindung betrifft Pigmente, umfassend

(A) gegebenenfalls eine aus einem Metall bestehende Schicht,

(B) mindestens eine Schicht, die zwischen den Schichten (A) und (C) liegt, sofern eine Schicht (A) vorhanden ist, und aus dem Metall, Si und O besteht, und

(C) mindestens eine aus SiO_y bzw. SiO_2 bestehende Schicht auf der Schicht (B), wobei $0,95 \leq y \leq 1,8$, ein Verfahren zu deren Herstellung sowie deren Verwendung in Farben, Textilien, Tintenstrahldruck, Kosmetika, Druckfarben, Kunststoffen, Lacken, insbesondere Autolack, in Glasuren für Keramiken und Gläser und im Sicherheitsdruck.

PCT Application
EP0350777



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☒ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☐ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.